



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11330080 A**(43) Date of publication of application: **30.11.99**

(51) Int. Cl.

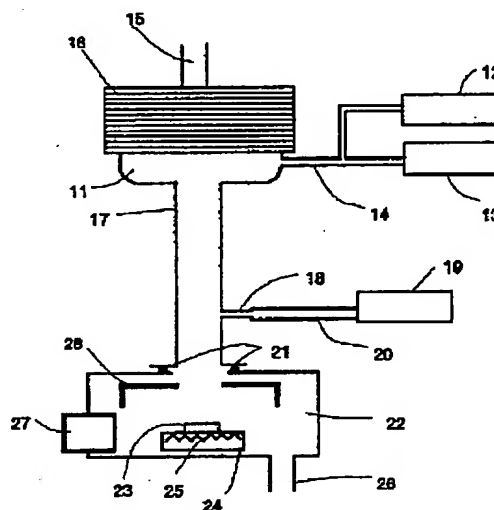
H01L 21/324**H01L 29/786****H01L 21/336**(21) Application number: **10169090**(22) Date of filing: **13.05.98**(71) Applicant: **JAMES W MITCHELL**(72) Inventor: **TAKAMATSU TOSHIYUKI
FUJIMURA SHUZO
OGAWA HIROTERU**(54) **HYDROGEN TREATMENT METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable hydrogen annealing, including heavy hydrogen anneal, at a low temperature and high rate by causing a gas containing molecules having hydrogen as a component to produce a plasma and placing a work at its downstream to introduce hydrogen into the work.

SOLUTION: A feeder 12 of a gas A containing molecules having hydrogen as a component and feeder 13 of a gas boron containing at least one of halogens, N, rare gases and O are provided, the gases A, B fed from the feeders 12, 13 are mixed into a gas C which is then fed to a plasma generation chamber 11, a nozzle 18 for adding a gas is provided at the downstream of a plasma generating zone of the plasma generating chamber 11 to add a gas D to a plasma down flow zone from a feeder 19 of the gas D, a work 23 is set in a treatment chamber 22, and the surface of the work can be treated by a gas provided by adding the gas D to the mixed gas C.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-330080

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) IntCl.⁵

H 0 1 L 21/324

識別記号

29/786

21/336

F I

H 0 1 L 21/324

29/78

P

X

6 2 7 E

審査請求 未請求 請求項の数7 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-169090

(22) 出願日 平成10年(1998)5月13日

(71) 出願人 598148175

ジェームス・ダブリュー・ミッツェル

アメリカ合衆国94596カルフォルニア・ウ

ォールナットクリーク・ティブロンコート

231番地

(72) 発明者 高松 利行

千葉県八千代市緑が丘1丁目20番地15

(72) 発明者 藤村 修三

千葉県千葉市美浜区打瀬2丁目4番地パテ

ィオス1番街501号

(72) 発明者 小川 洋輝

神奈川県横浜市港北区新横浜2丁目18番地

1 センチュリー新横浜701

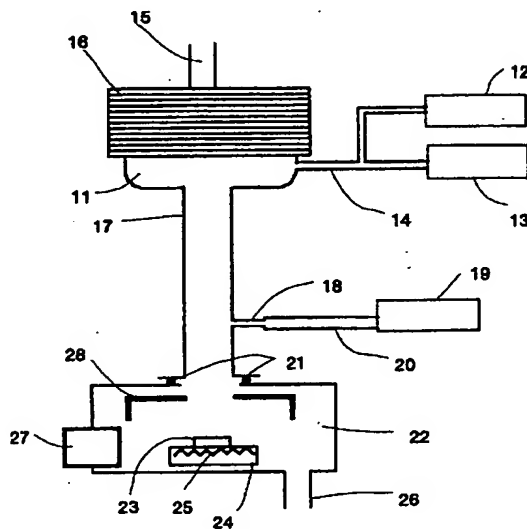
(74) 代理人 弁理士 井出 直孝 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水素処理方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体集積回路の動作安定性確保を目的とした400～450℃水素アニーリング、シリコン基板上に無欠陥層を形成するため水素雰囲気中に1200℃程度で行う高温水素処理、重水素を用いてSi/SiO₂界面の特性改善を行う重水素アニール等の水素処理はいずれも高温処理であるために、生産性が悪く、熱による副作用がある。また水素、重水素の使用量が多く安全性を含めた利用コストの面で経済的でない。

【解決手段】 少なくとも、水素原子を構成要素として含む分子とハロゲンを構成要素として含む分子、を含む気体をプラズマ化し、該プラズマの下流に設置した被加工物を処理する。重水素又は水素を構成要素として含む分子を含む気体、中でもハロゲン、窒素、希ガス、酸素の少なくとも一つを構成要素とする分子を混合させた気体をプラズマ化し、その下流に被加工物を設置して、被加工物内に水素を導入する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】水素を構成要素として含む分子を含む気体をプラズマ化し、その下流に被加工物を設置して、被加工物内に水素を導入し、被加工物の物性を変化させることを特徴とする水素アニール方法。

【請求項2】被加工物の処理が非エッチング、非堆積膜生成処理であることを特徴とする請求項1に記載の水素アニール方法。

【請求項3】プラズマ化するためのガスに含まれる水素中の重水素の存在比が0.0184%以上であることを特徴とする請求項2に記載の水素アニール方法。

【請求項4】被加工物が半導体あるいは半導体の酸化物であることを特徴とする請求項2または3に記載の水素アニール方法。

【請求項5】被加工物の半導体あるいは半導体酸化物が半導体集積回路、液晶表示素子、あるいは太陽電池を構成する部材であることを特徴とする請求項4に記載の水素アニール方法。

【請求項6】処理中の被加工物が120℃以上に保持されていることを特徴とする請求項1から5に記載の水素アニール方法。

【請求項7】プラズマ化してその下流に被加工物を設置して処理するための、水素を構成要素として含む分子を含む気体が、ハロゲン、窒素、希ガス、酸素の少なくとも一つを構成要素とする分子を、該水素を構成要素として含む分子と同時に含むことを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の水素アニール方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水素により物性を改良するための水素アニールを低温で高速かつ安価に行う方法に関する。特に、被加工物表面に物理的損傷を与えることが少なく、かつ目的とする処理を達成するのに不都合な現象を生じる活性粒子を生じることの少ないプラズマダウンストリーム処理法の特性を生かし、従来水素分子を用い高温で行われていた水素アニールを低温で高速に行えるようにしたことを特徴とする水素アニール方法に関する。

【0002】さらに、水素の同位体である重水素を天然の存在比以上に含むガスをもちいることにより、重水素アニールを工業生産に適用可能なレベルまでコストダウンすることを可能にする水素アニール方法に関する。

【0003】

【従来の技術】水素分子を含むガス中で被加工物を高温に維持することにより、被加工物表面にエッチングや堆積物生成等の表面加工を生じることなく、被加工物の物性を変化させる水素アニール処理は、例えばシリコン半導体デバイス製造工程において、様々な形で利用されてきた。シリコン大規模集積回路の製造では前工程の終了前に400～450℃程度の高温度で水素アニールを行

い、シリコン半導体の特性を安定させる方法は良く知られている。前処理工程の途中でも堆積膜あるいは熱酸化膜などの品質改善を目的とした800～900℃の水素アニールが行われる場合もある。さらに最近では集積回路を製造する前のシリコン基板の特性改善、具体的には集積回路が形成させる程度の深さまでに存在する欠陥を消滅させる目的から1200℃程度の高温で水素アニールを行う方法が報告されている(S. Samata, M. Numano, T. Amai, Y. Matsushita, H. Kobayashi, Y. Yamamoto, T. Kawaguchi, S. Nadahara and K. Yamabe, Proc. Symp. Degradation of Elect. Devices due to Device Operation as well as Crystalline and Process-induced Defects (ECS, Pennington, 1994) 101.)。この高温水素処理したシリコンウェーハはHi-waferと呼ばれ、今後のシリコン大規模集積回路を製造する上での重要素材と考えられている。また、シリコン大規模集積回路以外でも、液晶を用いた表示素子(LCD)に用いられる主として多結晶シリコンとシリコン酸化膜を用いたスイッチング素子の動作安定のために水素アニールが行われる他、太陽電池製造工程でも特性改善のために水素アニールが行われることがある。

【0004】さらに最近では、陽子1個と電子1個からなるいわゆる水素(H)の分子(H₂)ではなく、その安定同位体である重水素(D)を天然の存在度(0.015%(水の水素)ただし水素ボンベ中では0.0032～0.0184%(国立天文台編理科年表、第71冊、平成10年 1998、丸善株式会社)を大幅に上回る数十%から100%近くまで含む重水素ガス(D₂及びHD)を用いてアニールする方法が報告されている(J. W. Lyding, K. Hess, and I. C. Kizilyalli, "Reduction of hot electron degradation in metal oxide semiconductor transistors by deuterium processing", Appl. Phys. Lett., 68, 2526 (1996))。ここには前記の400～450℃の水素アニールに重水素を用いることでシリコンMOSトランジスタの電子注入に対するゲート酸化膜寿命が10倍以上にも延びると言ことが報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これら従来の水素アニールは大量のシリコン基板を同時に処理できる筒型の炉を用いているのが普通である。高温処理であるために、枚葉で処理を行っていたのでは昇温、降温のための時間がかかり、処理が効率的に行えないためである。しか

し、大容量の炉に例え希釈してあったとしても水素を流し、かつ長時間処理するので、大量の水素を安全に供給し排気するための大規模な設備が必要であり、水素ガスの費用も無視できないものがある。特に重水素を用いる場合、重水素ガスは通常の水素ガスよりもはるかに高く、例えば8インチウェーハが100枚入るような炉を用いて1時間のアニール処理を行う場合、もちろん希釈の程度にもよるが、一回の処理に数百万円の重水素代がかかることが予想され、これでは工業上の大量生産に用いるには費用がかかりすぎる。

【0006】また、例えば400～450℃の水素アニールの場合、この時点では被加工物である集積回路にはアルミニウムを用いた配線がすでに施されている。用いられる400～450℃と言う温度はアルミニウムの融点よりは低くはあるが、それでも結晶粒界 (grain boundary) の変動などの構造変化が起こり、ヒルロックと呼ばれる突起した結晶粒が生じることなどが知られている。集積回路が微細化された現在、結晶粒界がアルミニウム配線を横切る構造になると、ストレスマイグレーションと呼ばれる、アルミニウムの上下にある物質間の熱膨張率の違いによってアルミニウム配線が断裂してしまう障害などが起こりやすくなることが知られている。従って、アルミニウムへの影響は極力排除されることが望ましいが、そのためにはおそらく200℃程度の低温で水素アニールが行える必要があり、その程度の低温になると、水素分子の拡散が十分に起こらず、本来水素アニールが目的とするシリコン酸化膜、あるいはシリコン酸化膜/シリコン界面の特性改善が十分に行われなくなってしまう問題がある。また、前述のHi-waferを製作するための高温水素アニールにおいても、一般に用いられる石英製の炉は1200℃と言った高温には耐えられないため、石英よりはるかに高価なシリコンカーバイド (SiC) 製の炉を用いる必要があり、水素の消費量とともに処理温度が処理コストを押し上げる要因となっている。

【0007】従来の水素アニール処理には、こうした結晶粒界のような被加工物上に生じる処理結果の問題や処理費用の問題だけでなく、従来型の炉を使用する所から来る生産性それ自体に対する問題もある。

【発明が解決しようとする課題】の冒頭に述べたように、処理速度の点から枚様式の装置を使用することが難しく、今後半導体製造装置がクラスターと呼ばれる枚葉多チャンバー連結型の装置となっていく中で、水素アニールに装置の大型化、あるいは他工程の装置との連携の悪さ、と言った問題が生じることになる。元来バッチ型と呼ばれるこれまでの大量一括処理に適さないLCD等ではすでに問題の工程となっている。

【0008】

【課題を解決するための手段】水素を構成要素として含む分子を含む気体をプラズマ化し、その下流に被加工物

を設置して、被加工物内に水素を導入する。

【0009】水素アニールの効果は被加工物を構成部分の少なくとも一部として持つ機能素子の電気的特性を含む物性の変化として測定評価されているが、水素が被加工物に与える原子・分子レベルでの変化、すなわち構造化学的な観点での変化は必ずしも明らかになっていない。しかし、例えば前述の400～450℃アニールの場合、シリコン酸化膜中あるいはシリコン酸化膜/シリコン界面に存在するシリコンのダングリング・ボンドと水素が結合し、Si-H結合もしくはSi-D結合が形成され、それによりダングリング・ボンドがもたらす電気的な不安定が取り除かれると考えられている。このとき、水素分子は最終的には解離され水素原子としてシリコンと結合するのであり、熱は水素分子の拡散速度を高めかつシリコンとの反応効率を高めていると考察されるから、あらかじめ水素分子ではなく、水素原子として被加工物に供給すれば拡散速度の点でも、反応の点でも処理の低温下と高速化が実現できると期待される。

【0010】シリコン酸化膜/シリコン界面への水素原子の影響を調べる目的で水素プラズマダウンストリーム中にゲート電極材にアルミニウムを用いたMOSキャパシターを設置して実験を行った例がある。(E. Cartier and J. H. Stathis, "Atomic Hydrogen-Induced Degradation of the Si/SiO₂ Structure", Microelectronic Engineering, 28, 3 (1995).) この実験では被加工物は室温で処理されていて、水素原子による新たなダングリング・ボンドの創生はほとんど見られなかった、と結論付けられている。ただし、この実験ではプラズマから被加工物の設置個所までの水素原子の輸送領域にテフロンが用いられており、テフロンからフッ素が放出され実験結果に影響を与えている可能性がある他、水素原子量の制御に金属を使っている、この金属材の汚染も懸念される。処理自体も室温なので実際のアニールの場合と大きく異なっている。従ってこの論文の結論から水素原子アニールの効果を包括的に論じることはいくつかできない。

【0011】実際、シリコン結晶への水素原子の影響は処理温度に大きく影響されることが知られている(N. Fukata, S. Sasaki, S. Fujimura, H. Haneda, and K. Murakami, "Hydrogen Passivation of Donors and Hydrogen States in Heavily Doped n-Type Silicon", Jpn. J. Appl. Phys., 35, 3937 (1996), 及び深田直樹「シリコン結晶中の水素分子と水素複合体に関する研究」博士論文, 筑波大学 (1998))。これらの文献によると、例えば室温から120℃付近までは水素原子

によりシリコン結晶中のリンがパッシベーションされるが、120℃以上では水素が解放されて再びリンがドナーとしての役割を発揮し始めることが記されている。また、シリコン結晶中のSi-H結合は200~250℃付近で活発に形成され、400℃付近では水素分子のシリコン結晶中での生成が最も効率よく行われている。ただし、150~250℃ではプレイトレットと呼ばれる欠陥を生じることもある。すなわち、水素原子では400℃以下の低温領域でも数十度の処理温度の違いで様々な影響をシリコン結晶に与えることができるのである。これは言い換えれば、処理温度を選ぶことにより、様々なプロセスが実現可能であることを示唆している。例えばアモルファス・シリコンを用いた太陽電池では、光の吸収効率とノンドープ層のSi-H結合の密度に関係があることが知られており、アモルファス・シリコン生成中になるべく多くのSi-H結合が生成されるようアモルファス・シリコンのプラズマCVDと水素原子処理を交互に行う方法などが提唱されている(H. Shira i, D. Das, J. Hanna and I. Shimizu, Appl. Phys. Lett., 59, 1096 (1991).) が、水素原子処理温度を適正化してさらにSi-H結合の生成効率を向上させることが可能となるはずである。

【0012】ところで、E. Cartie等もH. Shira i等も水素原子処理に用いているのは水素分子ガスのプラズマの下流であり、両者とも水素原子の効果を構造科学的な側面にとらえることには成功していない。一方、J. Kikuchi, S. Fujimura, M. Suzuki, and H. Yano, "Effect of H₂O on atomic hydrogen generation in hydrogen plasma", Jpn. J. Appl. Phys., 32, 3120-3124 (1993). には水素分子ガスに少量の水蒸気を加えることで、水蒸気を加えないときの約100倍の水素原子をダウストリーム領域まで輸送できることが記されており、水素原子の影響を分子構造まで含めて議論したN. Fukata等の文献はその技法を用いている。これは処理を行うために供給された水素原子量の違いによるところが大きいと考えられる。すなわち、水素分子ガスへの水蒸気添加などの工夫を行うことにより、より精緻で明瞭な処理結果が得られることが期待できる。

【0013】平成9年特許願第366109号及び本発明と同一の発明人により別途出願の発明には窒素や希ガス原子、及びハロゲンを水素に混入することで水素原子を効率よくダウストリーム領域まで輸送できることが示されており、特にハロゲン含有ガスは水蒸気と同等もしくはそれ以上の水素原子輸送効果を示している。従って、水素を構成要素として含む分子を含む気体、中でもハロゲン、窒素、希ガス、酸素の少なくとも一つを構成

要素とする分子を混合させた気体をプラズマ化し、その下流に被加工物を設置して、被加工物内に水素を導入することで、重水素アニールを含む水素アニールが低温でかつ高速に行える。

【0014】

【発明の実施の形態】図1に示した装置が実用的な処理を行うための装置である。11は気体をプラズマ化するのに用いるプラズマ発生室であり、例えば石英やアルミナあるいは窒化珪素で製作される。石英やアルミナの場合は内壁を窒化珪素で被覆してもよい。12は水素原子を構成要素として含む分子を含む気体Aの供給装置であり、13はハロゲン、窒素、希ガス、酸素の少なくとも一つを含む気体Bの供給装置であり、いずれもマスフローコントローラー、バルブ、フィルターなどから構成される。気体Aの供給装置12、気体Bの供給装置13からそれぞれ供給され、混合された気体Cは継ぎ手14を介してプラズマ発生室11に供給される。プラズマ発生室11のプラズマ発生領域の下流には、気体を添加するためのノズル18が設けてあり、気体Dの供給装置19から継ぎ手20を介して、プラズマダウンフロー領域に気体Dを添加することができる。ただし本発明では気体Dを添加する必要は特にない。気体Dの供給装置19はマスフローコントローラー、バルブ、フィルター等から構成される。プラズマ発生室11はオーリング21を介して処理室22に接続される。処理室22内に被加工物23を置き、プラズマ化した混合気体Cに気体Dを添加したガスにより、被加工物表面の処理を行う。被加工物23はステージ24の上に置き、ステージ24上部には被加工物を加熱するためのSiCヒーター25が取り付けられている。処理室22には排気のための排気ポート26が設けてあり、図示していないが、本処理装置ではロータリーポンプが接続されている。また、処理室内には、処理室壁面を保護するなどの目的で内壁28を設けてもよい。

【0015】

【実施例】

【第一の実施例】 図1の装置を用いて、水素分子90 sccmと塩素分子10 sccmの混合ガスを、500 W、2.45 GHzのマイクロ波を印加してプラズマ化し、その下流に自然酸化膜で覆われている6インチのCZシリコンウェハを設置して処理圧力2 Torr、ウェハ温度900℃で2時間処理した。シリコンウェハ表面に若干の荒れが見られたものの、劈開し、その断面を赤外線トモグラフで観察したところ、酸素析出に起因すると思われる欠陥が検出され、従来の1200℃水素アニールと同様に表面付近に無欠陥層が形成されていることが分かった。

【0016】【第二の実施例】 図1の装置を用いて、99%重水素からなる重水素分子ガス90 sccmと塩素分子10 sccmの混合ガスを、500 W、2.45

GHzのマイクロ波を印加してプラズマ化し、その下流に100Åの酸化膜をO₂雰囲気中で成長させた6インチのシリコンウェハを設置し、200℃で10分間処理し、2次イオン質量分析法で重水素を測定した。表面から100Åの酸化膜/シリコン界面付近で重水素濃度は最大となり、その濃度は約 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。残念ながら設備の関係上実際のMOSトランジスタを用いてのゲート酸化膜の電子注入に対する寿命は調査できなかったが、この結果は重水素によるダングリング・ボンドの解消を従来より低温で高速、かつ少ない重水素量で行えることを示唆するものである。

【0017】【第三の実施例】 図1の装置を用いて、99%重水素からなる重水素分子ガス90sccmと塩素分子10sccmの混合ガスを、500W、2.45GHzのマイクロ波を印加してプラズマ化し、その下流に600℃でシリコン基板上に成長させた熱CVDアモルファス・シリコンを設置して200℃で10分間処理した。未処理のものと重水素プラズマ・ダウンストリーム処理したものとを透過型のフーリエ変換赤外分光分析器で測定したところ、 1530 cm^{-1} 付近にSi-D結合に起因する吸収ピークが重水素プラズマ・ダウンストリーム処理サンプルにのみ観察された。これは低温で高効率にアモルファス・シリコンに後からSi-H、あるいはSi-D結合を付加できることを示しており、アモルファス・シリコン太陽電池の効率向上の実現が強く示唆される結果である。

【0018】

【発明の効果】以上説明した通り、水素（重水素を含む）を構成要素として含む分子を含む気体、中でもハロゲン、窒素、希ガス、酸素の少なくとも一つを構成要素とする分子を混合させた気体をプラズマ化し、その下流

に被加工物を設置して、被加工物内に水素を導入することで、重水素アニールを含む水素アニールが低温でかつ高速に行うことが可能となった。水素原子を直接供給することにより、拡散速度の点などから考え、装置や処理条件等を最適化すれば水素分子の100倍以上の効率が期待でき、水素や重水素の消費量も大幅に削減ができる。これはそれに応じて水素の供給、排気設備への負荷も軽減できることになり、産業上の効果は絶大である。

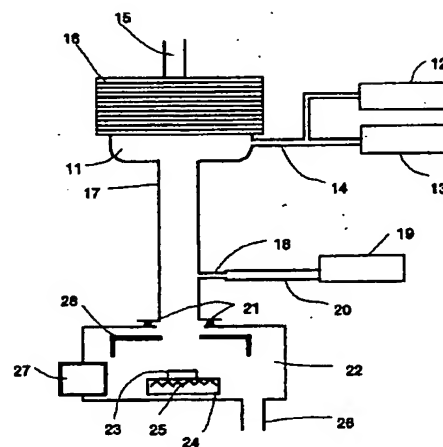
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素処理を行うための装置を示した図である。

【符合の説明】

- 11 プラズマ発生室
- 12 気体Aの供給装置
- 13 気体Bの供給装置
- 14 継ぎ手
- 15 導波管
- 16 プラズマ発生部
- 17 チャンバ
- 18 ノズル
- 19 気体Dの供給装置
- 20 継ぎ手
- 21 Oリング
- 22 処理室
- 23 被加工物
- 24 ステージ
- 25 SiCヒーター
- 26 排気口
- 27 搬入出ポート
- 28 内壁

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.